

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011962040

WPI Acc No: 1998-378950/199833

XRAM Acc No: C98-115112

Thin-film fabrication - comprises spraying thin film composition materials in liquid form into a vacuum vessel and depositing on the surface of a substrate, then heat treating

Patent Assignee: DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD (DAIC); NAT INST ADVANCED IND SCI & TECHNOLOGY (NAAD-N); AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN); DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG (DAIC); HIRAGA T (HIRA-I); MORIYA T (MORI-I)

Inventor: HIRAGA T; MORIYA T; TANAKA N; YANAGIMOTO H

Number of Countries: 026 Number of Patents: 006

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|--------------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 854024 | A2 | 19980722 | EP 98300355 | A | 19980119 | 199833 B |
| JP 10202153 | A | 19980804 | JP 977419 | A | 19970120 | 199841 |
| JP 3162313 | B2 | 20010425 | JP 977419 | A | 19970120 | 200126 |
| US 6319321 | B1 | 20011120 | US 989694 | A | 19980120 | 200174 |
| EP 854024 | B1 | 20020918 | EP 98300355 | A | 19980119 | 200269 |
| DE 69807949 | E | 20021024 | DE 607949 | A | 19980119 | 200278 |
| | | | EP 98300355 | A | 19980119 | |

Priority Applications (No Type Date): JP 977419 A 19970120

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|--------|----------|--------------|
|-----------|------|--------|----------|--------------|

| | | | | |
|-----------|------|----|-------------|--|
| EP 854024 | A2 E | 22 | B29C-041/08 | |
|-----------|------|----|-------------|--|

Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

| | | | | |
|-------------|---|----|-------------|--|
| JP 10202153 | A | 18 | B05B-007/24 | |
|-------------|---|----|-------------|--|

| | | | | |
|------------|----|----|-------------|-----------------------------------|
| JP 3162313 | B2 | 18 | B05B-012/10 | Previous Publ. patent JP 10202153 |
|------------|----|----|-------------|-----------------------------------|

| | | | | |
|------------|----|--|-------------|--|
| US 6319321 | B1 | | B05C-011/00 | |
|------------|----|--|-------------|--|

| | | | | |
|-----------|------|--|-------------|--|
| EP 854024 | B1 E | | B29C-041/08 | |
|-----------|------|--|-------------|--|

Designated States (Regional): DE GB NL

| | | | | |
|-------------|---|--|-------------|---------------------------|
| DE 69807949 | E | | B29C-041/08 | Based on patent EP 854024 |
|-------------|---|--|-------------|---------------------------|

Abstract (Basic): EP 854024 A

Thin-film fabrication comprises a spray step in which thin-film composition material(s) in liquid form is sprayed into a vacuum vessel via a spray of nozzles provided for each thin-film composition material and deposited on the surface of a substrate, and a heat treatment step in which the material deposited on the substrate surface is heat treated; the process include: a control step in which a substrate temperature in spray step(s) and the heat treatment step is controlled within a temperature range having a lower limit defined as a temperature that exceeds the lowest temperature of several selected depending on the constituent components of the thin-film composition material used, and an upper limit defined as a temperature that does not exceed the sheet decomposition initiation temperature of whichever thin-film composition material component has a heat decomposition

temperature that is a lower than a heat decomposition temperature of other thin-film composition material components. In the case of a thin-film composition material that includes the component containing the thermoplastic high-molecular compound, the temperature is the melt initiation temperature of the component containing the thermoplastic high-molecular compound; in the case of a thin-film composition material that contains an organic or inorganic high-molecular compound precursor, the temperature is the polymerisation initiation temperature; and when a thin-film composition material that contains an organic or inorganic crosslinking agent or bridged compound, the temperature is that at which the crosslinking reaction is initiated. Also claimed is a thin-film fabrication apparatus.

USE - For producing wavelength-selectable transmitting films, reflecting films, non-linear optical effect films, optoelectronic conversion apparatus, photoconductive films, optical recording media, organic electroluminescence elements, image display apparatus, spatial photo-modulators and other such areas of optical technology, optoelectronic technology etc..

ADVANTAGE - High durability, high adhesion to the substrate and a high level of control of microstructures without giving rise to heat-decomposition of the thin-film composition materials.

Dwg.0/5

Title Terms: THIN; FILM; FABRICATE; COMPRISE; SPRAY; THIN; FILM; COMPOSITION; MATERIAL; LIQUID; FORM; VACUUM; VESSEL; DEPOSIT; SURFACE; SUBSTRATE; HEAT; TREAT

Derwent Class: A35; A89; L03; P42; P43

International Patent Class (Main): B05B-007/24; B05B-012/10; B05C-011/00; B29C-041/08

International Patent Class (Additional): B01J-019/00; B05B-001/00; B05D-001/02; B05D-003/00; B05D-005/12; B08B-007/00; C08J-005/18; C23C-004/12; C23C-014/22; C23C-016/02; C23C-026/00; H05B-006/06

File Segment: CPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05919053 **Image available**

METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING THIN FILM

PUB. NO.: 10-202153 [JP 10202153 A]

PUBLISHED: August 04, 1998 (19980804)

INVENTOR(s): HIRAGA TAKASHI

MORIYA TETSUO

TANAKA NORIO

YANAGIMOTO HIROMITSU

APPLICANT(s): AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL [000114] (A Japanese

Government or Municipal Agency), JP (Japan)

DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD [000282] (A Japanese

Company or Corporation), JP (Japan)

HIRAGA TAKASHI [000000] (An Individual), JP (Japan)

MORIYA TETSUO [000000] (An Individual), JP (Japan)

APPL. NO.: 09-007419 [JP 977419]

FILED: January 20, 1997 (19970120)

INTL CLASS: [6] B05B-007/24; B01J-019/00; B05D-003/00; C23C-004/12;
C23C-026/00

JAPIO CLASS: 24.1 (CHEMICAL ENGINEERING -- Fluid Transportation); 12.6
(METALS -- Surface Treatment); 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY --
Processing Operations); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High
Polymer Molecular Compounds); 14.7 (ORGANIC CHEMISTRY --
Coating Material Adhesives); 36.1 (LABOR SAVING DEVICES --
Industrial Robots)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R003 (ELECTRON BEAM); R004 (PLASMA); R046
(CHEMISTRY -- Gas Barrier Resins); R119 (CHEMISTRY -- Heat
Resistant Resins); R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins); R125
(CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce a thin film in which minute structure control of a high degree is held without causing thermal decomposition of a material for forming the thin film and adhesive strength to a substrate is high without receiving effect of a pollutive substance and durability is high and a function is enhanced.

SOLUTION: The surface of a substrate 30 is cleaned and treated in a closed clean vessel 8 free from floating dust and/or pollutive gas. The substrate 30 is placed in a vacuum vessel 3 without being taken out in the atmosphere. Thin film forming material of a liquid state containing composition incorporating a thermoplastic polymer compound is accumulated on the substrate 30 by atomizing the thin film forming material into the vacuum vessel 3 from the atomization nozzles of atomization devices 33 provided at every kind of the above- mentioned thin film forming material. Thereafter, the substrate 30 is transferred into a vacuum vessel 9 and both heating treatment and pressure molding treatment of the thin film forming material accumulated on the substrate are performed. In the meantime, the temperature of the substrate is held in a temperature range which exceeds the melt starting temperature of composition containing the thermoplastic

polymer compound and does not exceed the thermal decomposition starting temperature thereof. Furthermore, sealing treatment is performed in the closed vessel 8 without being exposed to the atmosphere.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-202153

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

B05B 7/24

B05B 7/24

B01J 19/00

B01J 19/00

K

B05D 3/00

B05D 3/00

E

C23C 4/12

C23C 4/12

26/00

26/00

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全18頁)

(21)出願番号

特願平9-7419

(22)出願日

平成9年(1997)1月20日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 吉田 研二 (外3名)

(71)出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(71)出願人 597007732

平賀 隆

茨城県つくば市春日1丁目一番地101棟308号室

号室

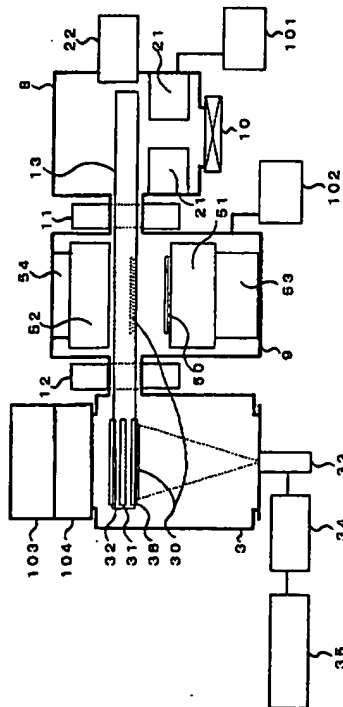
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜製造方法および薄膜製造装置

(57)【要約】

【課題】 薄膜形成材料の熱分解をもたらすことなく、高度な微細構造制御をもち、汚染性物質の影響を受けずに基板との密着強度が高く、耐久性が高い、より高機能な薄膜を効率良く製造する。

【解決手段】 浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない、清浄な密閉容器8内で表面を浄化処理した基板30を大気中に取り出すことなく真空容器3内に置き、熱可塑性高分子化合物を含有した組成物を含む液体状態の薄膜形成材料を、前記薄膜形成材料の種類毎に設けた噴霧装置33の噴霧ノズルから真空容器8内に噴霧して基板30上に堆積させた後、真空容器9に移送し、基板上に堆積した薄膜形成材料の加熱処理および加圧成形処理を行い、この間、基板温度を前記熱可塑性高分子化合物を含有した組成物の熔融開始温度を超え、熱分解開始温度を超えない温度範囲に保ち、更に、密閉容器8内で大気に曝すことなく、密封処理を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類の液体状態の薄膜形成材料を、前記薄膜形成材料の種類毎に設けた噴霧ノズルから真空容器内に噴霧して基板上に堆積させる噴霧工程および加熱処理する加熱処理工程からなることを特徴とする薄膜製造方法であって、

更に、前記薄膜形成材料の成分組成に応じて下記の

(1) ないし (3) の群の中から選択される温度の内、最も低い温度を超える温度を下限とし、前記薄膜形成材料構成成分中、最も低い温度で熱分解する成分の熱分解開始温度を超えない温度を上限とする温度範囲に、前記噴霧工程および/または前記加熱工程における基板温度が制御されていることを特徴とする薄膜製造方法。

(1) 前記薄膜形成材料が、熱可塑性高分子化合物を含有する組成物を含む場合、前記熱可塑性高分子化合物を含有する組成物の溶融開始温度

(2) 前記薄膜形成材料が有機および/または無機の高分子化合物前駆体を含有する場合、該高分子化合物の開始温度

(3) 前記薄膜形成材料が有機および/または無機の架橋剤または架橋性化合物を含有する場合、該架橋反応の開始温度

【請求項2】 請求項1記載の薄膜形成方法において、噴霧工程に先立ち、真空容器内、または、真空容器に気密扉を介して接続され浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない清浄な密閉容器内で、基板の表面を浄化処理した後、浮遊粉塵および/または汚染性ガスに基板表面を曝すことなく噴霧工程を行うことを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な導電性発熱膜を設けた基板を用い、前記導電性発熱膜に通電して加熱することによって基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項4】 請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な可視光線および/または赤外線吸収膜を設けた基板を用い、前記可視光線および/または赤外線吸収膜へ吸収波長帯域の光を照射して加熱することによって基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項5】 請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な導電性磁性体膜を設けた基板を用い、前記導電性磁性体膜に誘導コイルから電磁波を照射して渦電流を発生させて加熱することによって基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項6】 請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、

基板を不揮発性の液体または流動体を介して基板保持板に密着させ、前記基板保持板を通電発熱体加熱、可視光線および/または赤外線加熱、または、誘導電流加熱することによって、基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項7】 請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、

基板をゴム状弾性体を介して基板保持板に密着させ、前記基板保持板を通電発熱体加熱、可視光線および/または赤外線加熱、または、誘導電流加熱することによって、基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか記載の薄膜製造方法において、

加熱処理の後に加圧成形することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項9】 請求項8記載の薄膜製造方法において、加圧成形する際の基板温度が、請求項1に記載の温度範囲に制御されていることを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれか記載の薄膜製造方法において、

製造された薄膜を大気中に取り出すことなく、真空容器内、または、真空容器に気密扉を介して接続され浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない清浄な密閉容器内で密封処理することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項11】 真空容器と、

真空容器内に設けられ薄膜形成材料をその種類毎に噴霧する少なくとも1つの噴霧手段と、

前記薄膜形成材料が堆積される基板と、

前記基板温度を測定する測定手段と、

前記基板の温度を請求項1記載の温度範囲に加熱する加熱手段と、

前記加熱手段を制御する制御手段と、

前記真空容器内を真空排気する排気手段と、

を有することを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項12】 請求項11記載の薄膜製造装置において、

前記真空容器内、または、前記真空容器に気密扉を介して接続され浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない清浄な密閉容器内に、前記基板の表面を噴霧工程に先立って浄化処理するための浄化処理手段を設けたことを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項13】 請求項12記載の薄膜製造装置において、

前記真空容器は、少なくとも2基以上の真空容器からなり、互いに気密扉を備えた搬送室を介して連結され、

前記真空容器の中の1基は、基板前処理室として使用され、前記基板の表面を浄化処理する浄化処理手段と、前

記基板を該真空容器内および次工程の真空容器へ移送するための移送手段と、該真空容器内を真空排気する排気手段と、を有し、

更に、真空容器の中の他の 1 基は、真空噴霧室として使用され、前記薄膜形成材料をその種類毎に噴霧する少なくとも 1 つ以上の噴霧手段と、前記薄膜形成材料を堆積させる基板と、前記基板温度を測定する測定手段と、前記基板の温度を請求項 1 記載の温度範囲に加熱する加熱手段と、前記加熱手段を制御する制御手段と、前記基板を該真空容器内および次工程の真空容器へ移送するための移送手段と、該真空容器内を真空排気する排気手段と、を有することを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項 1 4】 請求項 1 1 ないし 1 3 のいずれか記載の薄膜製造装置において、

請求項 1 1 ないし 1 2 のいずれか記載の真空容器内、または、請求項 1 3 記載のその他の真空容器内に、前記基板上の堆積物を加圧成形するための加圧成形手段を設けたことを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項 1 5】 請求項 1 1 ないし 1 4 のいずれか記載の薄膜製造装置において、

請求項 1 1 ないし 1 2 または 1 4 のいずれか記載の真空容器内、または、請求項 1 3 または請求項 1 4 記載のその他の真空容器内、または、前記いずれかの真空容器に気密扉を介して接続された密閉容器内に、製造された薄膜を、浮遊粉塵および／または汚染性ガスのない清浄な状態で密封処理する密封処理手段を設けたことを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項 1 6】 請求項 1 1 ないし 1 5 のいずれか記載の薄膜製造装置において、

基板を密着させて保持する保持手段および基板加熱手段を設けた基板保持板を備えていることを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項 1 7】 請求項 1 1 ないし 1 6 のいずれか記載の薄膜製造装置において、

基板加熱手段として、通電発熱体加熱方式の加熱手段を設けていることを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項 1 8】 請求項 1 1 ないし 1 6 のいずれか記載の薄膜製造装置において、

基板加熱手段として、赤外線加熱方式の加熱手段を設けていることを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項 1 9】 請求項 1 1 ないし 1 6 のいずれか記載の薄膜製造装置において、

基板加熱手段として、誘導電流加熱方式の加熱手段を設けていることを特徴とする薄膜製造装置。

【請求項 2 0】 請求項 1 1 ないし 1 5 のいずれか記載の薄膜製造装置において、

薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な膜として設けた導電性発熱膜、可視光線および／または赤外線吸収膜、または、導電性磁性体膜を基板加熱手段として用いることを特徴とする薄膜製造装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜製造方法と薄膜製造装置に関するものである。更に詳しくは、本発明は、波長選択透過膜、反射膜、光非線形効果膜、光電変換装置、光導電性膜、光記録媒体、有機エレクトロルミネッセンス素子、画像表示装置、空間光変調器等の光技術、および、オプトエレクトロニクス技術等に特に有用な、高機能性の光学薄膜としての薄膜を、高品質かつ高効率で製造することを可能とする新しい薄膜製造方法と薄膜製造装置に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術と課題】従来より、各種の組成からなる光学薄膜が様々な応用分野において使用されており、例えば、光の吸収あるいは干渉を利用した波長選択透過や反射機能を利用した光学薄膜が一般的に用いられている。そして特に近年においては、レーザー光を利用したオプトエレクトロニクスの分野において、光の多重性を利用した情報の多元並列高速処理のための応用や、光非線形効果および光電気効果の応用のために、従来とは異なる高機能を有する光学薄膜の開発が盛んに進められている。

【 0 0 0 3 】このような新しい高機能光学薄膜を形成するための素材として注目されているものに有機系光学材料がある。この有機系光学材料を用いた有機系光学薄膜の製造方法について各種の検討がこれまでも進められており、例えば以下のような方法が知られている。

【 0 0 0 4 】(1) 溶液、分散液、または、展開液を設けている湿式法塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピンコート法、ディッピング

法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法、ミセル電解法(特開昭 6 3 - 2 4 3 2 9 8 号公報)などの電気化学的手法、および、水の上に形成させた単分子膜を移し取るラングミア・プロジェクト法などである。

【 0 0 0 5 】(2) 原料モノマーの重合などの高分子化反応を利用する方法

キャストリング法、リアクション・インジェクション・モールド法、プラズマ重合法、および、光重合法などである。

【 0 0 0 6 】(3) 気体分子を用いる方法(加熱による気化法)

昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、プラズマ重合法、および、光重合法などである。

【 0 0 0 7 】(4) 溶融あるいは軟化を利用する方法
ホットプレス法(特開平 4 - 9 9 6 0 9 号公報)、射出成形法、延伸法、および、溶融薄膜の単結晶化方法などである。

【0008】しかしながら、これらの従来の製造方法の場合には、対象とされる光学薄膜の組成および構造は比較的単純なものに限られており、より高度な微細構造の制御を可能とした高機能な有機系光学薄膜を製造するには適していないのが実情であった。例えば、従来の薄膜製造方法においては、有機イオン結晶等の融点が存在しない材料を用いた場合には、加熱により分解してしまい、またその材料に融点が存在しても気化温度においてその材料が分解してしまうため、これらの現象を制御することや、この制御により高機能な有機系光学薄膜を実現することは困難であった。

【0009】これらの課題を解決するための手段の1つとして、本発明の発明者は特開平6-306181号公報および特開平7-252671号公報において、溶液または分散液状態の有機系光学材料を高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理することと特徴とする有機系光学薄膜の製造法およびその装置をすでに開示している。この方法により有機系光学材料の分解温度よりもはるかに低い温度において、マイクロメートル未満の微細領域で構造の制御された光学薄膜の作製が可能になった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記発明の有機系光学薄膜の製造方法およびその装置において、薄膜形成材料を堆積させるための基板の表面を浄化処理するに当たっては、前記装置の外部で浄化処理を行う必要があり、表面浄化処理を施した基板を薄膜製造装置へ移送する間に、基板表面が浮遊粉塵および／または汚染性ガスに曝され、浄化処理の効果が薄れ、基板と薄膜の密着強度が低下することがあるという課題があった。また、前記発明の有機系光学薄膜の製造方法およびその装置においては、製造された薄膜をガスバリア性の材料で密封処理して耐久性を高めようとする場合、前記装置の外部で密封処理を行う必要があり、薄膜製造装置から取り出したときに、薄膜表面または周辺部が浮遊粉塵および／または汚染性ガスに曝され、密封処理の効果が薄れ、薄膜の耐久性が低下することがあるという課題があった。

【0011】従って、このような従来の薄膜製造方法を用いて、高機能性薄膜を効率良く製造することには、必ずと限界があった。

【0012】本発明は、以上の通りの従来技術の欠点を解消し、薄膜形成材料の熱分解をもたらすことなく、高度な微細構造制御をもち、基板との密着強度が高く、耐久性が高い、より高機能な薄膜を効率良く製造することを可能とする新しい薄膜製造方法及び薄膜製造装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願の請求項1記載の発明に係る薄膜製造方法は、

少なくとも1種類の液体状態の薄膜形成材料を、前記薄膜形成材料の種類毎に設けた噴霧ノズルから真空容器内に噴霧して基板上に堆積させる噴霧工程および加熱処理する加熱処理工程からなることを特徴とする薄膜製造方法であって、更に、前記薄膜形成材料の成分組成に応じて下記の(1)ないし(3)の群の中から選択される温度の内、最も低い温度を超える温度を下限とし、前記薄膜形成材料構成成分中、最も低い温度で熱分解する成分の熱分解開始温度を超えない温度を上限とする温度範囲に、噴霧工程および／または加熱工程における基板温度が制御されていることを特徴とする。

【0014】(1)前記薄膜形成材料が、熱可塑性高分子化合物を含有する組成物を含む場合、前記熱可塑性高分子化合物を含有する組成物の溶融開始温度。

【0015】(2)前記薄膜形成材料が有機および／または無機の高分子化合物前駆体(モノマーないしオリゴマー)を含有する場合、該高分子化反応の開始温度。

【0016】(3)前記薄膜形成材料が有機および／または無機の架橋剤または架橋性化合物を含有する場合、該架橋反応の開始温度。

【0017】また、上記目的を達成するために、本願の請求項2記載の薄膜製造方法は、請求項1記載の薄膜形成方法において、噴霧工程に先立ち、真空容器内、または、真空容器に気密扉を介して接続され浮遊粉塵および／または汚染性ガスのない清浄な密閉容器内で、基板の表面を浄化処理した後、浮遊粉塵および／または汚染性ガスに基板表面を曝すことなく噴霧工程を行うことを特徴とする。

【0018】また、上記目的を達成するために、本願の請求項3記載の薄膜製造方法は、請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な導電性発熱膜を設けた基板を用い、前記導電性発熱膜に通電して加熱することによって基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする。

【0019】また、上記目的を達成するために、本願の請求項4記載の薄膜製造方法は、請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な可視光線および／または赤外線吸収膜を設けた基板を用い、前記可視光線および／または赤外線吸収膜へ吸収波長帯域の光を照射して加熱することによって基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする。

【0020】また、上記目的を達成するために、本願の請求項5記載の薄膜製造方法は、請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な導電性磁性体膜を設けた基板を用い、前記導電性磁性体膜に誘導コイルから電磁波を照射して渦電流を発生させて加熱することによって基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とす

る。

【0021】また、上記目的を達成するために、本願の請求項6記載の薄膜製造方法は、請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、基板を不揮発性の液体または流動体を介して基板保持板に密着させ、前記基板保持板を通电発熱体加熱、可視光線および／または赤外線加熱、または、誘導電流加熱することによって、基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする。

【0022】また、上記目的を達成するために、本願の請求項7記載の薄膜製造方法は、請求項1または請求項2記載の薄膜製造方法において、基板をゴム状弾性体を介して基板保持板に密着させ、前記基板保持板を通电発熱体加熱、可視光線および／または赤外線加熱、または、誘導電流加熱することによって、基板温度を請求項1に記載の温度範囲に制御することを特徴とする。

【0023】また、上記目的を達成するために、本願の請求項8記載の薄膜製造方法は、請求項1ないし7のいずれか記載の薄膜製造方法において、加熱処理の後に加圧成形することを特徴とする。

【0024】また、上記目的を達成するために、本願の請求項9記載の薄膜製造方法は、請求項8記載の薄膜製造方法において、加圧成形する際の基板温度が、請求項1に記載の温度範囲に制御されていることを特徴とする。

【0025】また、上記目的を達成するために、本願の請求項10記載の薄膜製造方法は、請求項1ないし9のいずれか記載の薄膜製造方法において、製造された薄膜を大気中に取り出すことなく、真空容器内、または、真空容器に気密扉を介して接続され浮遊粉塵および／または汚染性ガスのない清浄な密閉容器内で密封処理することを特徴とする。

【0026】また、上記目的を達成するために、本願の請求項11記載の薄膜製造装置は、真空容器と、真空容器内に設けられ薄膜形成材料をその種類毎に噴霧する少なくとも1つ以上の噴霧手段と、前記薄膜形成材料が堆積される基板と、前記基板温度を測定する測定手段と、前記基板の温度を請求項1記載の温度範囲に加熱する加熱手段と、前記加熱手段を制御する制御手段と、前記真空容器内を真空排気する排気手段と、を有することを特徴とする。

【0027】また、上記目的を達成するために、本願の請求項12記載の薄膜製造装置は、請求項11記載の薄膜製造装置において、前記真空容器内、または、請求項11記載の真空容器に気密扉を介して接続され浮遊粉塵および／または汚染性ガスのない清浄な密閉容器内に、前記基板の表面を噴霧工程に先立って浄化処理するための浄化処理手段を設けたことを特徴とする。

【0028】また、上記目的を達成するために、本願の請求項13記載の薄膜製造装置は、請求項12記載の薄

膜製造装置において、前記真空容器は少なくとも2基以上の真空容器からなり、互いに気密扉を備えた搬送室を介して連結され、前記真空容器の中の1基は、基板前処理室として使用され、前記基板の表面を浄化処理する浄化処理手段と、前記基板を該真空容器内および次工程の真空容器へ移送するための移送手段と、該真空容器内を真空排気する排気手段と、を有し、更に、真空容器の中の他の1基は、真空噴霧室として使用され、前記薄膜形成材料をその種類毎に噴霧する少なくとも1つ以上の噴霧手段と、前記薄膜形成材料を堆積させる基板と、前記基板温度を測定する測定手段と、前記基板の温度を請求項1記載の温度範囲に加熱する加熱手段と、前記加熱手段を制御する制御手段と、前記基板を該真空容器内および次工程の真空容器へ移送するための移送手段と、該真空容器内を真空排気する排気手段と、を有することを特徴とする。

【0029】また、上記目的を達成するために、本願の請求項14記載の薄膜製造装置は、請求項11ないし13のいずれか記載の薄膜製造装置において、請求項11ないし12のいずれか記載の真空容器内、または、請求項13記載のその他の真空容器内に、前記基板上の堆積物を加圧成形するための加圧成形手段を設けたことを特徴とする。

【0030】また、上記目的を達成するために、本願の請求項15記載の薄膜製造装置は、請求項11ないし12または14のいずれか記載の薄膜製造装置において、請求項11ないし14のいずれか記載の真空容器内、または、請求項13または請求項14記載のその他の真空容器内、または、前記いずれかの真空容器に気密扉を介して接続された密閉容器内に、製造された薄膜を、浮遊粉塵および／または汚染性ガスのない清浄な状態で密封処理する密封処理手段を設けたことを特徴とする。

【0031】また、上記目的を達成するために、本願の請求項16記載の薄膜製造装置は、請求項11ないし15のいずれか記載の薄膜製造装置において、基板を密着させて保持する保持手段および基板加熱手段を設けた基板保持板を備えていることを特徴とする。

【0032】また、上記目的を達成するために、本願の請求項17記載の薄膜製造装置は、請求項11ないし16のいずれか記載の薄膜製造装置において、基板加熱手段として、通电発熱体加熱方式の加熱手段を設けていることを特徴とする。

【0033】また、上記目的を達成するために、本願の請求項18記載の薄膜製造装置は、請求項11ないし16のいずれか記載の薄膜製造装置において、基板加熱手段として、可視光線および／または赤外線加熱方式の加熱手段を設けていることを特徴とする。

【0034】また、上記目的を達成するために、本願の請求項19記載の薄膜製造装置は、請求項11ないし16のいずれか記載の薄膜製造装置において、基板加熱手

段として、誘導電流加熱方式の加熱手段を設けていることを特徴とする。

【0035】また、上記目的を達成するために、本願の請求項20記載の薄膜製造装置は、請求項11ないし15のいずれか記載の薄膜製造装置において、薄膜を製造する面とは反対側の面に除去可能な膜として設けた導電性発熱膜、可視光線および/または赤外線吸収膜、または、導電性磁性体膜を基板加熱手段として用いることを特徴とする。

【0036】〔薄膜形成材料〕本発明で用いられる液体状態の薄膜形成材料は、例えば、以下のようなものである。

【0037】(1) 熱可塑性有機高分子化合物を揮発性の溶媒中に溶解した溶液、または、分散した分散液。

【0038】(2) 不揮発性の熱可塑性有機高分子化合物前駆体(モノマーまたはオリゴマー)を揮発性の溶媒中に溶解した溶液、または、分散した分散液。

【0039】(3) 不揮発性の熱硬化性有機高分子化合物前駆体(モノマーまたはオリゴマー)を揮発性の溶媒中に溶解した溶液、または、分散した分散液。

【0040】(4) 不揮発性の無機高分子化合物前駆体(モノマーまたはオリゴマー)を揮発性の溶媒中に溶解した溶液、または、分散した分散液。

【0041】(5) 上記の溶液または分散液中に、有機低分子化合物を溶解した溶液、または、分散した分散液。

【0042】(6) 上記の溶液または分散液中に、セレン、テルル、ゲルマニウム、珪素、シリコンカーバイド、塩化銅、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、Cd-Zn-Mn-Se-Te-S-O、および、Ga-In-Al-As-Pなどの半導体微粒子、または、金コロイドなどの金属微粒子を分散させた分散液。

【0043】(7) 上記の溶液または分散液中に有機および/または無機の架橋剤または架橋性化合物を添加した溶液または分散液。

【0044】本発明の薄膜製造方法では、少なくとも1種類の薄膜形成材料を、溶液または分散液の状態で、薄膜形成材料の種類毎に設けた噴霧ノズルから高真空容器内に噴霧するため、各成分毎に最適な溶媒または分散媒を選択して使用することが可能であり、更にまた、溶液または分散液の濃度を各成分毎に最適に設定することができる。

【0045】以下、薄膜形成材料の個々の成分について、更に具体的に例示する。

【0046】〔熱可塑性有機高分子化合物〕本発明において薄膜形成材料の1成分として使用することのできる熱可塑性有機高分子化合物の具体例としては、例えば、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリインデン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリビニルピリジン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセター

ル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルベンジルエーテル、ポリビニルメチルケトン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリメタクリロニトリル、ポリアセトアルデヒド、ポリクロラール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート類(ビスフェノール類+炭酸)、ポリ(ジエチレングリコール・ビスアリルカーボネート)類、6-ナイロン、6,6-ナイロン、12-ナイロン、6,12-ナイロン、ポリアスパラギン酸エチル、ポリグルタミン酸エチル、ポリリジン、ポリプロリン、ポリ(γ-ベンジル-L-グルタメート)、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アセチルセルロース、セルローストリアセテート、セルローストリブチレート、ポリウレタン樹脂などの樹脂、ポリ(フェニルメチルシラン)などの有機ポリシラン、有機ポリゲルマン、および、これらの共重合・共重縮合体を挙げることができる。更に、二硫化炭素、四フッ化炭素、エチルベンゼン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロシクロヘキサン、トリメチルクロロシランなどの、通常では重合性のない化合物をプラズマ重合して得た熱可塑性高分子化合物などを使用することもできる。

【0047】なお、これら熱可塑性有機高分子化合物は有機色素や光非線形効果を示す有機低分子化合物の残基をモノマー単位の側鎖として、あるいは架橋基として、共重合モノマー単位として、または重合開始末端として含有していても良い。

【0048】以上のような熱可塑性有機高分子化合物を揮発性の溶剤に溶解または分散した液を、本発明における液体状態の薄膜形成材料として使用することができる。

【0049】また、以上のような熱可塑性有機高分子化合物の前駆体(モノマーまたはオリゴマー)が不揮発性であれば、該前駆体を揮発性の溶剤に溶解または分散した液を、本発明における液体状態の薄膜形成材料として使用することができる。

【0050】また、以上のような熱可塑性有機高分子化合物および/またはその前駆体に、適当な架橋剤を添加して使用することもできる。

【0051】なお、以上のような熱可塑性有機高分子化合物および/またはその前駆体が架橋性官能基を有する

架橋性化合物であっても良いが、このような化合物は、通常、以下に述べる熱硬化性高分子化合物に分類される。

【0052】〔熱硬化性有機高分子化合物およびその前駆体〕本発明において、溶剤可溶性かつ不揮発性の熱硬化性有機高分子化合物前駆体および、必要に応じて、不揮発性の硬化剤または重合開始剤を揮発性の溶剤に溶解または分散した液を、液体状態の薄膜形成材料として使用することができる。本発明で用いることのできる熱硬化性有機高分子化合物およびその前駆体の具体例を以下に列挙して説明する。

【0053】〔アルキド樹脂〕無水フタル酸のような二塩基酸とグリセリンの組み合わせのように、2、3官能基反応では反応速度を高くするとゲル化が起こる。このような反応で、ゲル化前に反応を止めて得られた溶剤可溶性樹脂を総称して熱硬化性アルキド樹脂と呼んでいる。このような熱硬化性有機高分子化合物の前駆体を成膜した後、加熱すると硬化（3次元化）し、溶剤に不溶の膜が得られる。

【0054】〔脂肪酸変性アルキド樹脂〕熱硬化性アルキド樹脂の成分である二塩基酸とグリセリンに脂肪酸を添加し、脂肪酸変性アルキド樹脂とすることによって、上記ゲル化を押さえ、かつ、硬化後の熱硬化樹脂に柔軟性を付与して耐衝撃性を向上させることができる。

【0055】〔不飽和ポリエステル樹脂〕重縮合反応によるポリエステルの生成で、二重結合をもつグリコールまたは二塩基酸を用いると不飽和基を有する架橋性のポリエステルが得られる。通常、不飽和の二塩基酸としてフマル酸、マレイン酸などが用いられる。また、二重結合をもつグリコールとして、プロピレングリコールなどが用いられる。不飽和基を有するポリエステルに適当な重合開始剤を加えて加熱すると架橋反応が起こり熱硬化する。

【0056】〔エポキシ樹脂〕ビスフェノール類とエピクロロヒドリンの塩基触媒重縮合の条件を調整することによって、両末端にエポキシ基を有した、いわゆるエポキシ樹脂が得られる。この樹脂の溶液に硬化剤を加えて成膜し、加熱することによって硬化が起こる。本発明で用いることのできる不揮発性の硬化剤としては末端エポキシ基との開環付加あるいは鎖中の水酸基とのエステル化反応を起こしやすいものが用いられ、開環付加を起こす硬化剤としてアミン類が、また、エステル化を起こす硬化剤として二塩基酸およびその酸無水物が用いられる。

【0057】〔付加縮合による熱硬化性樹脂〕ホルムアルデヒドは芳香族炭化水素（フェノール、トルエン、キシレンなど）やアミノ基を有する化合物（尿素、メラミン、グアニミンなど）と反応して、比較的低分子量の溶剤可溶性高分子化合物を生成する。このような樹脂は加熱または適当な硬化剤とともに加熱すると硬化（3次元

化）する。これらは原料にちなんで、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアニミン樹脂などと呼ばれている。

【0058】以上のような熱硬化性高分子化合物の前駆体を揮発性溶剤に溶解または分散した液に、不揮発性の硬化剤または重合開始剤を溶解または分散した液を本発明の薄膜形成材料として使用することができる。

【0059】〔架橋剤〕本発明で用いられる薄膜形成材料の1成分として使用することのできる不揮発性の架橋剤の具体例としては、架橋反応の種類に応じて、以下に述べるようなものを挙げるることができる。

【0060】（1）ジビニル化合物など

ジビニル化合物などの2つの炭素間二重結合部分が、各々、架橋相手の炭素間二重結合と四中心反応を起こし、シクロブタン環を形成することによって、架橋反応が進行する。

【0061】また、ジビニル化合物をチオール基を有する高分子化合物と反応させると、スルフィド結合形成による架橋が起こる。

【0062】（2）ジイソシアナート

ジイソシアナートをアルコール性水酸基またはアミノ基を有する高分子化合物に作用させるとウレタン結合または尿素結合を形成することによって架橋反応が起こる。

【0063】（3）ビスケテン

ケテン基を2つ有する化合物をアミノ基を有する高分子化合物に作用させるとアミド結合を形成することによって架橋が進行する。

【0064】（4）ビスエチレンイミン

ビスエチレンイミンをアルコール性水酸基を有する高分子化合物に作用させるとエーテルアミン結合を形成することによって架橋が起こる。

【0065】（5）ビスエチレンウレタン

ビスエチレンウレタンをアルコール性水酸基を有する高分子化合物に作用させるとエーテルウレタン結合を形成することによって架橋が起こる。

【0066】（6）ビスエポキシド

ビスエポキシドをアルコール性水酸基を有する高分子化合物に作用させるとエーテル結合が形成され、架橋反応が進行する。

【0067】（7）ジオール

アルコール性水酸基を2つ有する化合物は、カルボン酸基を有する化合物とエステル結合を形成することによって、架橋反応が進行する。

【0068】（8）ジカルボン酸

カルボン酸基を2つ有する化合物は、アルコール性水酸基を有する化合物とエステル結合を形成することによって、架橋反応が進行する。

【0069】また、カルボン酸基を2つ有する化合物は、アミノ基を有する化合物とアミド結合を形成して架橋する。

【0070】(9) ジアミン

アミノ基を2つ有する化合物は、アミノ基が各々、カルボン酸基を有する化合物とアミドまたはイミドを形成することによって架橋反応が進行する。

【0071】(10) ビスカルボン酸無水物

カルボン酸無水物構造を分子内に2つ有する化合物(テトラカルボン酸無水物)は、アミノ基を有する化合物とイミド結合を形成して架橋する。

【0072】(11) ジクロロシラン誘導体

長鎖アルキル基などが結合した不揮発性ジクロロシラン誘導体をシラノール基(SiOH)を有する高分子化合物に作用させ脱塩酸縮合させると、シロキサン結合(O-Si-O)を形成して架橋反応が進行する。

【0073】(12) シランカップリング剤やチタンカップリング剤として知られている高分子化合物は、基板表面に結合した水酸基のような極性官能基と有機高分子化合物を縮合反応によって「架橋する」ものである。このようなカップリング剤も、不揮発性であれば、本発明で用いられる薄膜形成材料の1成分として使用することができる。

【0074】[有機低分子化合物] 本発明で用いられる薄膜形成材料の1成分として使用することのできる有機低分子化合物の具体例としては、例えば、尿素およびその誘導体、m-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-(N,N-ジメチルアミノ)-5-ニトロアセトアニリド、N,N'-ビス(4-ニトロフェニル)メタンジアミンなどのベンゼン誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロビフェニルなどのビフェニル誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロスチルベンなどのスチルベン誘導体、4-ニトロ-3-ピコリン=N-オキシド、(S)-(-)-N-(5-ニトロ-2-ピリジル)-プロピリノールなどのピリジン誘導体、2',4,4'-トリメトキシカルコンなどのカルコン誘導体、チエニルカルコン誘導体などの2次非線形光学活性物質の他、各種の有機色素、有機顔料、有機光導電材料、有機エレクトロルミネッセンス材料、電荷輸送剤(正孔輸送剤、電子輸送剤)、有機フォトリフラクティブ材料、および、液晶などを挙げることができる。

【0075】[液晶] 本発明の薄膜形成材料の1成分として用いられる液晶の具体例としては、例えば、種々のコレステロール誘導体、4'-n-ブトキシベンジリデン-4-シアノアニリン、4'-n-ヘキシルベンジリデン-4-シアノアニリンなどの4'-アルコキシベンジリデン-4-シアノアニリン類、4'-エトキシベンジリデン-4-n-ブチルアニリン、4'-メトキシベンジリデンアミノアゾベンゼン、4-(4'-メトキシベンジリデン)アミノビフェニル、4-(4'-メトキシベンジリデン)アミノスチルベンなどの4'-アルコキシベンジリデンアニリン類、4'-シアノベンジリ

デン-4-n-ヘキシルオキシアニリンなどの4'-シアノベンジリデン-4-アルコキシアニリン類、4'-n-ブトキシカルボニルオキシベンジリデン-4-メトキシアニリン、p-カルボキシフェニル-n-アミルカーボネート、n-ヘプチル4-(4'-エトキシフェノキシカルボニル)フェニルカーボネートなどの炭酸エステル類、4-n-ブチル安息香酸4'-エトキシフェニル、4-n-ブチル安息香酸4'-オクチルオキシフェニル、4-n-ベンチル安息香酸4'-ヘキシルオキシフェニルなどの4-アルキル安息香酸4'-アルコキシフェニルエステル類、4,4'-ジ-n-アミルオキシアゾキシベンゼン、4,4'-ジ-n-ニルオキシアゾキシベンゼンなどのアゾキシベンゼン誘導体、4-シアノ-4'-n-オクチルビフェニル、4-シアノ-4'-n-ドデシルビフェニルなどの4-シアノ-4'-アルキルビフェニル類などの液晶、および(2S,3S)-3-メチル-2-クロロペンタノイック酸4',4''-オクチルオキシビフェニル、4'-(2-メチルブチル)ビフェニル-4-カルボン酸4-ヘキシルオキシフェニル、4'-オクチルビフェニル-4-カルボン酸4-(2-メチルブチル)フェニルなどの強誘電性液晶を挙げることができる。

【0076】[揮発性溶媒] 例えば以上の通り例示することのできる有機高分子化合物や有機低分子化合物、および、液晶は、揮発性の溶媒に溶解するか、あるいは分散させて高真空容器内に噴霧される。この際の溶媒としては、上記のような薄膜形成材料を溶解または分散する液体であり、揮発性を有し、腐食性のないものであれば、任意のものが使用できる。

【0077】具体的には、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル、酢酸イソプロピルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、カルビトールなどのエーテル類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランなどの環状エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクレンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、アニソール、α-クロロナフタレンなどの芳香族炭化水素類、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホス

ホリックトリアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドンなどの環状アミド類、テトラメチル尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの尿素誘導体類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの炭酸エステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ピリジン、キノリンなどの含窒素複素環化合物類、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノアルコール、アニリンなどのアミン類などの他、ニトロメタン、二硫化炭素、スルホラン、水、アンモニア水などの溶剤を用いることができる。

【0078】これらの溶剤は、また、複数の種類のものを混合して用いても良い。

【0079】〔基板〕本発明の薄膜製造方法で用いられる基板の材質および形態については、以下の要件を満たすものであれば、任意のものが用いられる。

【0080】(1) 薄膜の設計仕様に適合した表面平滑性および大きさのもの。

【0081】(2) 液状の薄膜形成材料に侵されない材質であること。

【0082】(3) 基板上に堆積した薄膜形成材料の加熱処理の際の温度に耐えること。

【0083】(4) 薄膜の加圧成形を行う場合には、その圧力に耐えること。

【0084】(5) 本発明の薄膜製造方法で用いられる高真空状態(約 10^{-4} Pa以下の圧力)において揮発する成分がないこと。

【0085】(6) 基板表面の浄化処理に耐えること。

【0086】(7) 基板表面の浄化処理の後、汚染成分が基板内部から染み出ないこと。

【0087】基板の材質としては、例えば、光学ガラス、石英ガラス、金属などを好適に使用することができる。

【0088】基板表面を、本発明の薄膜製造方法によって、浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない、清浄な密閉容器内で表面を浄化処理する前処理として、公知の方法によって洗浄しても良い。例えば、光学ガラスの場合、重クロム酸の硫酸溶液で表面に付着した有機系汚染物を酸化して除去し、次いで超純水にて洗浄し、最後にエタノールにて洗浄し、エタノールを気化させて表面を乾燥する。

【0089】〔ガスバリア性材質〕上記のような基板に適した材質は、本発明において薄膜を密封処理する際のガスバリア性材質としても用いられる。例えば、2枚のガラスで薄膜を挟んで製造する場合、ガラスは基板でもあり、ガスバリア材質としても作用している。

【0090】光学ガラス、石英ガラス、金属に準じたガスバリア性材質は、酸素分子や水蒸気などのガス透過性の低い、有機高分子化合物である。例えば、エポキシ樹脂を用いることができる。ただし、有機高分子化合物単

独ではガスバリア性が不足することもあるので、エポキシ系接着剤を金属箔などと組み合わせて用いると効果的である。

【0091】

〔発明の実施の形態〕以下、図面に基づき本発明の実施形態について説明する。

【0092】〔実施形態1〕本発明の薄膜製造装置の構成は、例えば、図1ないし図4に例示することができる。図1の装置構成は、基板搬入のための入口ロードロック室として用いられる真空容器1、基板浄化処理工程を行うための真空容器2、真空噴霧工程を行うための真空容器3、加熱処理工程を行うための真空容器4、加圧成形工程を行うための真空容器5、薄膜の密封処理工程を行うための真空容器6、および、薄膜搬出のための出口ロードロック室として用いられる真空容器7を、気密扉11を介して直線上に配置したものである。図1の装置構成においては、基板搬入、基板表面の浄化処理、基板への真空噴霧、基板上に堆積した薄膜形成材料の加熱処理、薄膜の加圧成形、薄膜の密閉処理、および、薄膜搬出の各行程を、各々独立して行うことが可能であり、薄膜の大量生産に適した装置構成である。

【0093】図2や図3に例示するように、真空容器1ないし7を、気密扉11を介して、搬送室200に枝状の配置、あるいは、星状の配置で取り付けても良い。図2または図3の装置配置においては、前記各行程の一部、例えば加圧成形が不要な場合には、そのための真空容器5を経由せずに、次行程へ基板を搬送することができる。

【0094】図4に例示するように、1つの真空容器を前記各行程のいくつかで兼用することもできる。こうすると装置構成をコンパクトにすることができる。図4に例示する装置構成の場合、汎用真空容器8は、基板搬入工程、基板表面浄化工程、薄膜の密封処理工程、および、薄膜搬出工程のために用いられ、また、真空容器9は基板上に堆積した薄膜形成材料の加熱処理工程および薄膜の加圧成形工程のために用いられる。図4に例示する装置構成の場合、装置はもっぱら1枚の薄膜を製造するために用いられる。すなわち、薄膜の大量生産には適さない。

【0095】真空容器1ないし9の形態については、排気系への負担を軽減するため、装置構成部品を、真空系の容積が最小になるように配置する形態のものが好ましい。真空容器1ないし9の材質は高真空仕様のアルミニウムまたはステンレスが好ましい。

【0096】真空容器1ないし9には、各々、真空排気系を設ける。真空排気系の到達真空度および排気速度は、各真空容器において行われる工程に応じて設定され、同時に最適な真空ポンプの種類も選定される。例えば、真空噴霧工程を行う真空容器3のための真空排気系103は、到達真空度 1×10^{-4} Pa以下が好ましく、

更に真空噴霧の際に大きな負荷がかかるため、排気速度に余裕があることが好ましい。真空ポンプの種類としては、例えばターボ分子ポンプとスクロールポンプの組み合わせが推奨される。例えば、加熱処理工程および加圧成形工程を行う真空容器9のための真空排気系102は、到達真空度 1×10^{-6} Pa程度が好ましいが、真空排気系103ほどの高い排気速度は必要ない。基板表面の浄化処理手段として、電子線照射を行う場合は、真空容器8の真空排気系101は、到達真空度 1×10^{-6} Pa以下が好ましい。なお、真空噴霧工程を行う真空容器3と真空排気系103の間には、コールドトラップ104を設け、揮発性の溶媒を捕集するものとする。コールドトラップ104の冷却には、例えば液体窒素やヘリウム冷凍機が用いられる。

【0097】真空容器1ないし9には、各々、圧力測定装置（図示せず）を設ける。圧力測定装置については、一般的には 1×10^{-1} Pa以下の圧力を正確に測定できるものであれば公知の任意のものを使用することができる。例えば具体的には、Bayard-Alpert型などの電離真空計を使用できる。

【0098】基板上に堆積した薄膜形成材料の加熱処理を行う真空容器4または9には、圧力測定装置の他に、質量分析装置およびイオン化装置を設けると、加熱処理によって、基板上に堆積した薄膜形成材料から放出される揮発性溶媒などの揮発成分の状況を調べることが可能になる。イオン化装置（図示せず）は真空容器内に存在する揮発成分をイオン化するものであり、公知の各種のものが使用可能である。具体的にはガス放電式、アーク放電式、電子衝撃式などのイオン化装置を使用することができる。質量分析装置（図示せず）はイオン化装置で発生させたイオンの質量 m をそのイオンの電荷 e で除した数 m/e に応じて質量を分離する部分（質量分離系）と、 m/e に応じて分離されたイオンの数を電氣的に計数する部分（検出・記録系）からなるものであれば、公知の各種のものが使用できる。質量分離系は磁界および/あるいは電界を制御して m/e に応じてイオンを分離するものであり、パラボラ型、速度収束型、方向収束型、二重収束型、および飛行時間型などの形式のいずれでも良い。検出・記録系としてはファラデー箱と高感度直流増幅器の組み合わせ、二次電子増倍装置と高感度直流増幅器の組み合わせなどの方式のものを使用することができる。

【0099】本発明の薄膜製造方法は、浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない、清浄な密閉容器内で表面を浄化処理した基板を大気中に取り出すことなく真空容器内に置き、少なくとも1種類の液体状態の薄膜形成材料を、前記薄膜形成材料の種類毎に設けた噴霧ノズルから前記真空容器内に噴霧して前記基板上に堆積させ、加熱処理することを特徴とするが、真空容器2または8を「浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない、清浄な密

閉容器」として使用するには、以下の（1）または（2）のいずれかの方法で実施すれば良い。

【0100】（1）基板を搬入した後、真空容器2または8の内部を高真空状態にし、基板表面の浄化処理を高真空状態で行う。

【0101】（2）基板を搬入した後、真空容器2または8の内部へ、高性能ガスフィルター（例えば、直径 $0.05 \mu\text{m}$ の微粒子を100%捕集するもの）を通過させた窒素ガスを導入する。この際、真空容器2または8の内部を、一旦、高真空状態にしてから窒素ガスを導入すると、浮遊粉塵および汚染性ガスの除去を効率的に行うことができる。窒素ガスを充填した真空容器2または8内部の浮遊粉塵の大きさおよび数については、例えば、レーザー光の散乱を利用したパーティクルカウンターを使用することで簡単に計測することができる。本発明の薄膜製造方法を実施するに当たっては、1立方フィート当りに換算した直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の浮遊粉塵数が、100未満であることが好ましく、更に、10未満であることが推奨される。

20 【0102】いわゆるクリーンルームやクリーンベンチの中に成膜装置を設置することによっても、以上のような浮遊粉塵のない状態で成膜を行うことは可能であるが、汚染性ガスの除去を完璧に行うには、本発明の薄膜製造方法のように、清浄な密閉容器を用いる必要がある。ここで、「汚染性ガス」とは、例えば、酸素分子、水蒸気、亜硫酸ガス、窒素酸化物、樹木から放出されるエチレングラスやテルペン類、エタノール蒸気、アセトアルデヒド蒸気、酢酸蒸気、化粧品や日常雑貨に用いられている香料などである。これらの汚染性ガスは、ガスクロマトグラフィ装置によって、簡単に分析することができる。ただし、微量成分についてはエアサンプラーを用いて、濃縮・捕集してから分析する必要がある。

30 【0103】浮遊粉塵および/または汚染性ガスのない、清浄な密閉容器内で基板の表面を浄化処理するための手段を以下に例示する。

【0104】【電子線照射法】高真空中、電子銃から発生させた電子ビームをグリッドに印加した電圧で加速し、基板表面に照射すると、基板表面に付着しない吸着した汚染物は、電子線のエネルギーを吸収して、場合によっては分解反応を伴って、気化・脱離する。この方法は基板材質が導電性の場合、または、基板表面が導電性材質で覆われるなどして導電性が付与されている場合に適している。基板表面の浄化の状況は、電子線照射で発生したイオンを質量分析装置で計測することで監視できる。

40 【0105】【イオンビーム照射法】高真空中、真空容器内のイオン源へ導入した不活性ガス（例えばアルゴンガス）または反応性ガス（例えばフッ素化合物ガス）をイオン化し、イオン銃のグリッドに電圧を印加して加速し、イオンビームとして基板表面に照射すると、基板表

面に付着ないし吸着した汚染物は、加速されたイオンのエネルギーを吸収し、多くの場合は分解反応を伴って、気化・脱離する。電子線ビーム照射とイオンビーム照射を併用することで、非導電性材質の基板を帯電させることなく表面浄化処理することができる。

【0106】〔プラズマまたは反応性イオンエッチング法〕半導体製造における基板表面微細加工技術として開発された、いわゆるドライエッチングの手法を、基板表面全体に適用し、基板表面の表層を、汚染物と一緒に、一様の深さに均一にエッチングすることによって、清浄な基板表面を得ることができる。例えば、真空容器内に反応性ガスを導入しながら、高周波グロー放電によって反応性イオン（プラズマ）および中性ラジカルを発生させ、これらを陰極板上に置いた基板に作用させることによって、加速されたイオンの衝突による衝撃に加えて、高反応活性の中性ラジカルとの反応を引き起こし、基板表面に対して垂直方向（深さ方向）に異方性エッチングを行うことができる（反応性イオンエッチング法）。ここで、イオン加速を行わず、中性ラジカルの引き起こす反応のみを用いると、基板表面全体を等方的にエッチングすることができる（プラズマエッチング法）。なお、永久磁石を取り付けた円盤を基板に対向した位置で回転運動させることによって、プラズマを攪拌し、基板に対する作用を均一化することができる。反応性ガスの具体例としては、基板材質が金属または光学ガラスの場合、基板材質との反応生成物が一般に揮発性ガスになることから、フッ素化合物ガス（例えば、六フッ化イオウやヘキサフルオロエチレンなど）が用いられる。基板がポリイミドのような有機化合物の場合は反応性ガスとして酸素ガスを用いることもできる。

【0107】〔紫外線照射法〕浮遊粉塵および／または汚染性ガスのない、清浄な密閉容器内で基板の表面に紫外線（波長200ないし300nmが好ましい）を照射すると、基板表面に付着ないし吸着した有機系汚染物の光イオン化および紫外線分解が促進される。この方法と、以下に述べるオゾン処理法を併用すると効果的である。

【0108】〔オゾン処理法〕酸素ガスに紫外線（波長185nmが好ましい）を照射するとオゾンが発生し、オゾンは基板表面に付着ないし吸着した有機系汚染物をオゾン酸化分解し、揮発性の酸化生成物として脱離させる。オゾンの発生を効率的に行うためには、密閉容器内に紫外線ランプ（出力5～20W）を取り付け、密閉容器内の酸素分圧を通常よりも高くすると良い。ただし、純酸素雰囲気にする場合は、密閉容器内部に可燃性物質からなるOリング、オイル、およびグリースなどがないことを充分確認しないと、爆発性の過酸化物が形成される危険があるので注意が必要である。

【0109】本実施形態の場合は、真空容器8の内部に中心波長185nm、出力5Wの紫外線ランプを2灯お

よび中心波長254nm、出力5Wの紫外線ランプ2灯を、紫外線が基板表面に照射されるような配置で取り付け基板浄化機構21として用い、基板搬入後、真空容器8内部に、大気圧下、直径0.05μmの微粒子を100%捕集するガスフィルターを通過させた清浄な窒素ガスを満たして、内部に浮遊粉塵（直径0.1μm以上）および汚染性ガスが検出されなくなるまで雰囲気清浄化してから直径0.05μmの微粒子を100%捕集するガスフィルターを通過させた酸素ガスを導入し、酸素濃度を60%以上まで高めてから紫外線ランプを点灯し、1時間に渡り、基板表面の紫外線照射処理およびオゾン処理を行った。以上の浄化処理終了後、真空容器8内部を排気し、10⁻⁴Pa以下の高真空状態にしてから、気密扉11および12を順次開放し、高真空状態に保たれた真空容器9を経由して、高真空状態に保たれた真空噴霧行程のための真空容器9まで、基板搬送機構13を用いて、基板30を移送した。このように清浄な密閉容器、すなわち真空容器8の内部で基板表面の浄化処理を行った後、外気に曝すことなく、高真空状態に保って真空噴霧工程まで基板を移送することによって、基板への接着強度の高い、耐久性の高い薄膜を、清浄な基板上に製造することが可能になる。なお、本実施形態では基板として、30mm×30mm×厚さ150μmの硬質ガラスを上記の操作で表面浄化処理して、使用した。

【0110】真空容器間を一時的に遮断する気密扉11および12としては、基板および基板搬送機構13を通過させる大きさの開口を確保できるような、通常のゲート弁が好適に用いられる。

【0111】基板搬送機構13は気密扉11および12の開閉を妨げない構造のものであって、磁気カップリングを利用して、真空容器外部から基板移送を行える構造のものであれば、任意のものを用いることができる。ただし、機械的作動部分から粉塵が発生しないような構造であることが必要であることはいうまでもない。

【0112】基板搬送機構13を用いて基板30を移送するに当たっては、必要に応じて基板30を基板保持板36に密着させて取り付けると取扱いが容易になる。特に基板が上記のようなガラスの場合、金属製の基板保持板36に取り付けて、真空容器内を搬送することが好ましい。本実施形態では上記ガラス基板を、真空容器8へ搬入したとき、まず基板保持板36へ密着させて取り付け、その後、上記のオゾン処理による表面（薄膜を製造するための面）の浄化処理を行った。

【0113】真空噴霧工程を行うための真空容器3には、コールドトラップ104を経由して真空排気系103が接続され、真空噴霧工程中、真空容器3内部は真空状態に保たれる。基板搬送機構13によって真空容器3の内部へ移送された基板30は基板加熱機構31を介して、基板回転・平行移動機構32に取り付けられる。基板加熱機構31は高真空状態に置かれた基板30を、真

空噴霧工程中、後に詳細に説明するような所定の温度に加熱するためのものであり、本発明の薄膜製造装置において重要な構成要素である。基板加熱機構 31 の方式としては、基板材質の特質および基板保持板 36 使用の有無を勘案して、例えば、通電発熱体加熱方式、可視光線および／または赤外線加熱方式、誘導電流加熱方式などの中から選択することができる。ここで、基板加熱は高真空中で行われるため、基板は真空断熱された状態にある、という点に留意する必要がある。すなわち、高真空中では、基板および／または基板保持板と加熱源との間に隙間ないし空間が存在すると、気体による伝熱が一切起こらないため、赤外線によってのみ熱が伝搬する。従って、基板材質がガラスのように赤外線透過率の高い場合や、アルミニウムのように赤外線反射率の高い場合には、隙間ないし空間を通した赤外線による加熱は非常に効率が悪く、本願の請求項 1 に記載するような温度範囲に基板温度を制御することに支障が生じうる。以下に示すような方法を実施することによって、このような障害を避けることができることを本発明者は見いだした。

【0114】(1) 薄膜を製造する面とは反対側の基板片面に除去可能な導電性発熱膜を設けた基板を用い、前記導電性発熱膜に通電して加熱することによって基板温度を請求項 1 に記載の温度範囲に制御し、薄膜を製造した後、前記導電性発熱膜を剥離、洗浄、またはエッチングなどの方法によって除去する。除去可能な導電性発熱膜としては、例えば、アルミニウム、銅、ステンレスなどの金属箔に粘着剤を塗った「金属箔粘着テープ」、金や銀などの貴金属微粒子をバインダー樹脂および／または溶剤中に分散させた「金属ペースト」型の塗料を塗工した塗膜、有機高分子フィルム製粘着テープに前記金属ペースト塗料を塗工したテープなどを用いることができる。ただし、粘着剤、金属箔、バインダー樹脂などは、基板加熱の温度に耐え、かつ、高真空下の加熱時に揮発成分の放散が少ないものを使用する必要がある。基板の片面に通電発熱体パターンを金属材料の真空蒸着で作成することも可能である。

【0115】(2) 薄膜を製造する面とは反対側の基板片面に除去可能な可視光線および／または赤外線吸収膜を設けた基板を用い、前記可視光線および／または赤外線吸収膜へ吸収波長帯域の光を照射して加熱することによって基板温度を請求項 1 に記載の温度範囲に制御し、薄膜を製造した後、前記可視光線および／または赤外線吸収膜を剥離、洗浄、またはエッチングなどの方法によって除去する。除去可能な可視光線および／または赤外線吸収膜としては、例えば、耐熱性樹脂フィルムを用いた粘着テープに可視光線および／または赤外線吸収色素としてカーボンブラックを含む塗装を行ったものを好適に使用することができる。この場合も、基板加熱の温度に耐え、かつ、高真空下の加熱時に揮発成分の放散が少ないものを使用する必要がある。

【0116】(3) 薄膜を製造する面とは反対側の基板片面に除去可能な導電性磁性体膜を設けた基板を用い、前記導電性磁性体膜に誘導コイルから電磁波を照射して渦電流を発生させて加熱することによって基板温度を請求項 1 に記載の温度範囲に制御し、薄膜を製造した後、前記導電性磁性体膜を剥離、洗浄、またはエッチングなどの方法によって除去する。除去可能な導電性磁性体膜としては、例えば、耐熱性樹脂フィルムに磁性ステンレス箔をラミネートしたもの、または、磁性ステンレス箔に粘着剤を塗工した粘着テープを好適に使用することができる。

【0117】(4) 基板を不揮発性の液体または流動体を介して基板保持板 36 に密着させ、前記基板保持板を通電発熱体加熱、可視光線および／または赤外線加熱、または、誘導電流加熱することによって、基板温度を請求項 1 に記載の温度範囲に制御し、薄膜を製造した後、前記液体または流動体を洗浄などの方法によって除去する。基板と基板保持板の間に、伝熱のために介在させる不揮発性の液体または流動体としては、揮発成分が少なく、かつ、耐熱性のシリコングリス、シリコンオイル、フッ素樹脂系グリスなどを、製造する薄膜を汚染しないよう、使用量に注意して用いる。また、製造した薄膜を汚染しないためには、後で述べるような密封処理を行ってから、これらのグリスまたはオイルを除去することが好ましい。

【0118】(5) 基板をゴム状弾性体を介して基板保持板に密着させ、前記基板保持板を通電発熱体加熱、可視光線および／または赤外線加熱、または、誘導電流加熱することによって、基板温度を請求項 1 に記載の温度範囲に制御する。基板と基板保持板の間に、伝熱のために介在させるゴム状弾性体としては、揮発成分が少なく、かつ、耐熱性のシリコンゴム、フッ素樹脂変性シリコンゴムなどを好適に用いることができる。ただし、基板保持板から基板への伝熱を効率良く行わせるため、これらのゴム状断熱体の厚さは、可能な限り薄くすることが好ましい。また、例えば、耐熱性のシリコンゴムシート中に通電発熱体を埋め込んだものや、導電性のカーボンブラックを練り込んで通電発熱性を付与したゴムシートを用いても良い。基板保持板を通電発熱体で加熱する方法としては、他に、高真空仕様のシーズヒーターを、基板保持板に設けた挿入孔へ、高真空仕様の耐熱グリスまたはオイルを伝熱剤として用いて挿入する方式を用いることができる。また、基板保持板の裏面（基板を取り付けた側の反対側）に可視光線および／または赤外線吸収膜を塗装ないし接着して設け、そこへ、真空容器内または外に設けた光源からの可視光線および／または赤外線を照射することで、加熱を行うことができる。また、基板保持板の材質として鉄、または、磁性のあるステンレスなどを用い、基板保持板の近傍に電磁誘導コイルを設けることによって、誘導電流加熱を行うこ

とができる。

【0119】以上に述べた基板加熱方法を実施するに当たっては、使用する加熱手段や伝熱剤が、高真空下で汚染性の揮発成分を発生しないことを、予備実験によって確認することが推奨される。有機系材料を高真空下で加熱したときに発生する揮発成分の試験方法は、例えば特開平6-202179号公報に詳細に記載されている。

【0120】本実施形態では、以下、基板保持板36として厚さ100 μ m、幅36mm、長さ100mmのアルミニウム板を用い、このアルミニウム板の片面にカーボンブラックを含有したシリコン樹脂系耐熱塗装を行って赤外線吸収膜を設け、この膜の反対側の面に、半導体冷却用伝熱グリスとして市販されているシリコングリスを用いて上記ガラス板を密着させて、薄膜の製造を行った。

【0121】基板温度の調節には、温度センサー（図示せず）および前記基板加熱機構31の加熱制御装置（図示せず）が用いられる。温度センサーの測温部が、基板に密着していることが大切である。

【0122】基板回転・平行移動機構32は真空噴霧装置33の噴霧ノズル300（図5）と基板位置関係を、真空噴霧工程中、真空容器3の外から、磁気カップリングなどの方法によって制御し、製造される薄膜の膜厚分布等を調整するためのものである。製造される薄膜の膜厚制御には、噴霧ノズル300と基板30の間に設けられるシャッター板（図示せず）を使用することもできる。

【0123】液体状態の薄膜形成材料は、噴霧液貯槽35に蓄えられ、送液ポンプ34によって加圧され、噴霧装置33に設けられた噴霧ノズル300から真空中に噴霧される。特開平7-252671号公報に詳細に開示されているように、噴霧液貯槽35、送液ポンプ34、噴霧装置33、および、噴霧ノズル300の組を複数系統設けることによって、製造される薄膜の組成を高度に制御することができる。ただし、本実施形態においては、以下、噴霧液貯槽35、送液ポンプ34、噴霧装置33、および、噴霧ノズル300を1組のみ使用する場合について述べる。

【0124】特開平6-306181号公報に詳細に開示してあるように、噴霧ノズル300の一例として、図5に断面図を例示したように、高加工精度のニードルバルブを利用することができる。すなわち、噴霧ノズル300には、ニードルバルブ303を設け、ノズル閉閉機構部301によってこのニードルバルブ303を動かす、噴霧ノズル300からの薄膜形成材料溶液または分散液の噴霧量を調整し、その閉塞を防止する。薄膜形成材料の溶液または分散液は、送液ポンプ34によって加圧され、噴霧液流路302を経由して噴霧ノズル300に供給される。

【0125】送液ポンプ34としては、液体クロマトグ

ラフ用の高圧送液ポンプを好適に使用することができる。

【0126】以下、液体状態の薄膜形成材料として、蛍光性有機色素のヨウ化3,3'-ジエチルオキサジカルボシアニン（以下DODCIと略記する）および熱可塑性樹脂のポリメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル（以下、PHPMAと略記する）をアセトンに溶解した溶液を用いた場合について、実施形態を説明する。なお、DODCIは米国エキシトン社製のものを使用した。この色素はイオン性結晶であるため融点を示さず、窒素雰囲気下、10度/分で昇温したとき約230℃で分解し、また、10⁻⁴Paの高真空下150℃に加熱しても昇華しなかった。また、PHPMAは米国サイエンティフィック・ポリマー・プロダクツ社製のものを再沈殿法で精製してから使用した。この樹脂単独のガラス転移温度は73℃であった。薄膜形成材料溶液の組成はアセトン1000ml中、DODCI:24.32mg(5.00 $\times 10^{-4}$ mol)およびPHPMA:5.03gに設定した。この組成の色素/樹脂組成物の溶融開始温度は、以下に述べるような方法で予め予備実験を行うことで、測定することができる。

【0127】真空噴霧工程で基板上に堆積する熱可塑性高分子化合物含有組成物の熱的挙動は、一般に、特開平6-263885号公報に記載の方法で作成した共沈粉末に類似していると推測されるが、この種の熱可塑性高分子化合物含有組成物は、通常の示差熱分析では、エンタルピー緩和に起因するベースライン変動の影響が大きく、溶融開始温度の見極めが難しい。そこで、熱可塑性高分子化合物を含有する組成物を含む薄膜形成材料の溶融開始温度は、次のような試験方法で判定することができる：

〔試験法（1）〕特開平6-263885号公報に記載の方法で作成した熱可塑性高分子化合物含有組成物試料の粉末について、60メッシュ程度の篩を通過するもの数十mgを2枚のカバーガラスに挟み、2個の書類挟み用クリップでカバーガラスの両端を挟み、固定する。これを、大気圧下、試験温度（例えば150℃）に設定した送風式乾燥機（例えば、ヤマト科学製DK400型）に手早く入れ、10分後に取り出し、粉末の溶融ないし変形の状態を観察する。最初の試験で粉末が完全に溶融してしまった場合は、設定温度を例えば20度低くして、試験をやり直す。そこで、粉末の一部が溶融していた場合は、更に20度、設定温度を下げる。外見に変化が見えない場合は、乾燥機の設定温度を、例えば、5度ずつ高くしながら測定を繰り返し、粉末の一部が溶融し始める温度を調べ、その温度を実質的な「溶融開始温度」と見なす。この方法で、溶融開始温度が250℃程度のもので試験することができる。

【0128】〔試験法（2）〕日本薬局法の融点測定法に準じて、一端を封じたガラスキャピラリー管に、試料

樹脂の粉末の 60 メッシュ篩を通過するもの数 mg を詰め、加熱浴を用いて一定速度（例えば、1 度/分）で温度を上昇させ、熔融状況をルーペで拡大して肉眼で観察する。通常、粉末の外観が湿ったようになり、次いで体積が減少し、部分的に透明になり、最後に全体が融解する。ここで、部分的に透明になり始める温度を実質的な「熔融開始温度」と見なす。なお、ガラスキャピラリー管の替わりに、2 枚のカバーガラスに粉末を挟んで昇温し、顕微鏡で観察する方式の装置を用いても良い。ただし、大気中で試験すると酸素の影響などで熱分解を起こしやすい試料の場合は、試料粉末の作成から、上記のガラスキャピラリー管への充填までを不活性気体で置換したグローブボックスの中で行い、ガラスキャピラリー管の上端をエポキシ樹脂などで封印してから大気中に取り出し、後は、通常と同様に試験すると良い。なお、色素/樹脂系などで、色の濃いものには、粉末の状態を観察しやすいため、試験法（1）の方が適している。

【0129】上記の組成の色素/樹脂組成物の熔融開始温度を、試験法（1）で判定したところ、140℃であった。一方、この組成物構成成分の内、最も分解開始温度が低いものは色素 DODCI（前記測定条件で 230℃）である。そこで、本実施形態の薄膜製造では、基板加熱温度を 150℃から 180℃の範囲で制御することとした。

【0130】基板保持板 36 に取り付けした後、先に述べた手順によって、清浄な密閉容器内で浄化処理した基板 30（30mm×30mm×厚さ 150μm）を高真空状態のまま、真空噴霧工程用の真空容器 3 の赤外線加熱方式の基板加熱機構 31 へ取り付け、基板温度を 150℃から 180℃の範囲に温度調節しながら、10⁻⁴ Pa の真空下、基板へ向けて噴霧ノズル 300 から上記の薄膜形成材料溶液を真空噴霧し、基板上へ薄膜形成材料（DODCI および PHPMA の混合物；PHPMA の比重を 1.06 としたときの DODCI 濃度 0.01 mol/l）を堆積させた。なお、真空噴霧の間、噴霧ノズル 300 の周辺をマイクロヒーター（図示せず）で 40℃前後に加熱し、アセトンの気化熱を補給し、噴霧ノズル内部でアセトンが凍結することを防いだ。

【0131】本実施形態の場合、真空噴霧終了後も、基板 30 を真空容器 3 の内部に留め、基板保持板 36 を介しての赤外線加熱を続け、基板上の堆積物からの揮発成分の放散が観察されなくなるまで、上記温度範囲（150℃から 180℃）において、10⁻⁴ Pa 以下の高真空下、加熱処理工程を実施した。この間、上記堆積物から揮発する成分を、イオン化装置（図示せず）および質量分析装置（図示せず）で分析し、加熱処理工程の進捗を監視した。加熱処理工程の初期において、真空噴霧工程で用いた溶媒（この場合はアセトン）に帰属されるイオン種が、少量検出された。

【0132】この後、加圧成形工程なしに、10⁻⁴ Pa

以下の高真空下、基板温度を前記温度範囲に制御しながら 30 分間、加熱を続けた後、高真空下、室温まで冷却してから、大気中に取り出し、実施形態 1 の薄膜を製造した。なお、成膜条件決定のための予備成膜実験を予め実施し、その結果を元にして、加熱処理後の薄膜の膜厚が 2 μm になるよう、真空噴霧の速度および真空噴霧時間を調節した。このようにして、実施形態 1 の薄膜を 10 枚作成した。

【0133】これらの薄膜について、基板と薄膜の接着強度を調べるため、粘着テープ（セロハンテープ）を用いた剥離試験を実施した。なお、この試験を実施する際、基板は各々、基板保持板 36 に伝熱グリスで密着した状態のまま行った。これは、本実施形態の薄膜は密封処理されていないため、裏面のグリスを洗浄する際、薄膜が汚染され、接着強度試験が正しく行えなくなる恐れがあるためである。

【0134】基板上の薄膜に刃を折って更新するタイプのカッターの刃を用いて、1mm 間隔で 10 本、切れ込みを入れ、次いで、この切れ込みに直交する方向に同じく 1mm 間隔で 10 本、切れ込みを入れ、切れ込みに囲まれた 1mm 角の薄膜細片を 100 個、基板上に作成した。なお、カッターの刃は、切れ込みを 1 本引く毎に、刃を折って更新した。この 100 個の薄膜細片をすべて覆うように、幅 18mm の粘着テープを貼り付け、一気に剥がし、粘着テープに付着して基板から剥がれた細片の数を計測する試験を、上記 10 枚の薄膜について行った。その結果、細片の剥離は全く認められなかった。すなわち、本実施形態の方法によって、非常に接着強度の高い薄膜を製造することができた。

【0135】〔実施形態 2〕真空噴霧工程における基板温度を 40℃に制御した点を除いては実施形態 1 と全く同様にして、基板加熱工程を 150℃から 180℃の温度範囲で 30 分間行い、加圧成形処理なしで、実施形態 2 の薄膜を 10 枚製造し、実施形態 1 と同様にして剥離試験を実施した。その結果、剥離した細片の数は基板 1 枚当たり平均 1.2 個であった。実施形態 1 の場合には若干劣るものの、十分な接着強度の薄膜が製造することができた。

【0136】〔比較例 1〕重クロム酸の硫酸溶液で表面に付着した有機系汚染物を酸化して除去し、次いで超純水にて洗浄し、最後にエタノールにて洗浄し、エタノールを気化させて表面を乾燥する処理のみを行った基板を用い、オゾン処理工程を行わない点以外は実施形態 2 と同様にして、比較例 1 の薄膜を 10 枚作成し、実施形態 1 の場合と同様にして剥離試験を実施した。その結果、剥離した細片の数は基板 1 枚当たり平均 8.3 個に達した。すなわち、剥離しない部分の面積の方が小さかった。このような差異が生じた原因はオゾン処理工程の有無であることは明らかである。清浄な密閉容器の中で、基板表面の浄化処理を行わないと、基板表面に何らかの

汚染物質が残留し、薄膜との接着強度を低下させると推測される。

【0137】〔比較例2〕実施形態1と同様にしてオゾン処理によって表面を浄化した基板を、装置外に取り出し、クリーンベンチ（直径0.3μm以上の浮遊粉塵数、1立方フィート中に100個未満）の中に1夜放置した。この基板を用いた点以外は実施形態1と同様にし、比較例2の薄膜を10枚作成し、実施形態1の場合と同様にして剥離試験を実施した。その結果、剥離した細片の数は基板1枚当たり平均2.6個に達し、明らかに、実施形態1の場合よりも、剥離しやすくなったことが判った。これは、浄化処理を行った基板表面は、吸着物質への活性が高まるため、クリーンベンチ内に放置しただけでも、汚染性ガスが吸着してしまい、その結果、薄膜の接着強度が低下するものと推測される。

【0138】〔実施形態3〕実施形態1の場合と同様にして、薄膜形成材料（DODCIとPHPMAの混合物）が堆積した基板30を真空容器3内部に置いたまま、150℃から180℃の温度範囲で、赤外線加熱による加熱処理を、揮発成分の発生が止まるまで続けた。次いで、上記薄膜形成材料が堆積した基板30を真空状態を保ったまま、加圧成形工程のための真空容器9へ移送した。

【0139】真空容器9の内部には通電発熱体内蔵アンビル51および52、および加圧機構53および54が設けられている。通電発熱体内蔵アンビル51および52は、例えば表面にニッケルメッキを施した鋼鉄製アンビルに、真空系内加熱仕様のシーズヒーターを埋め込んだもので、温度センサー（図示せず）および温度調節器付き加熱電源（図示せず）によって、例えば250℃程度まで、温度調節可能なものである。また、加圧機構53および54は、例えば、複数の連動した微動ネジ（図示せず）を真空容器外部から磁気カップリングで回転させることによって、アンビル51および52の間に置いた薄膜形成材料の堆積物を加圧成形するための機構である。

【0140】上記薄膜形成材料が堆積した基板30を通電発熱体内蔵アンビル52に取り付けた後、第2の基板50を真空容器8内に置いて、基板30の場合と同様にして、オゾン処理による表面浄化処理を行った。この基板50を、高真空下、真空容器9内の通電発熱体内蔵アンビル51に取り付けた。基板50の取り付け位置は、アンビル52の方に取り付けられてある基板30に、完全に相対するよう調節した。

【0141】次いで、10⁻⁴Pa以下の高真空下、基板30と50が密着するよう、加圧機構53および54を稼働し、同時に内蔵の通電発熱体によって、アンビル温度を上記温度範囲（150℃から180℃）に制御した。基板30上の薄膜形成材料堆積物の溶融および流動の進行に合わせて、加圧機構53および54を微調整

し、基板30と50が一層密着するようにして、膜形成材料の堆積物を加圧成形した。アンビル温度を上記温度範囲で30分間保った後、室温まで冷却し、基板30と50に挟まれた形態で製造された薄膜を、真空容器8へ搬送し、清浄な窒素ガスを導入することによって、真空容器8内を大気圧に戻した。

【0142】ここで、真空容器8に取り付けた密封処理機構22を稼働し、基板30と50に挟まれた薄膜の周辺（端面）に、例えばエポキシ樹脂を封入し、薄膜の密封処理を実施した。密封処理機構22の具体例としては、例えば、真空時は閉じておくゲート弁を介して取り付けられたゴム製手袋を用いて、グローブボックス方式で、手で処理する方法がある。密封処理機構22の別の具体例としては、例えば、外部から操作するマニピュレーターを用いてエポキシ樹脂注入シリンジを操作しても良い。この場合は、高真空状態で、密封処理工程を行うことも可能であり、密封処理の効果を一層高めることができる。

【0143】なお、本実施形態では、真空噴霧工程における真空噴霧速度および噴霧時間を調節して、基板30と50に挟まれて製造された薄膜の膜厚が10μmになるよう制御した。

【0144】密封処理を終えた薄膜を装置外に取り出し、基板保持板から剥がし、付着しているグリスを、溶剤を含ませたワイパーを用いてぬぐい取った。

【0145】このようにして製造した実施形態2の薄膜（2枚の光学ガラスおよびエポキシ樹脂によって密封された形態である）を、室温下、暗所に2年間放置した。半年毎に、この薄膜の吸収スペクトルを計測したが、2年間に渡り、変化は認められなかった。

【0146】〔比較例3〕実施形態2と同様にして、基板30と50に挟まれた形態の薄膜を製造し、実施形態2の場合とは異なり、エポキシ樹脂による端面の密閉処理を行わないで大気中に取り出した。すなわち、比較例3の薄膜は、2枚の光学ガラスに挟まれてはいるものの、端面は大気に接触している。これを室温下、暗所に2年間放置したところ、1年経過した時点で、大気に接触している端面部分から、色素の脱色が始まったことが目視で認められ、1年半後には、吸収スペクトルにおいても色素の脱色が確認された。DODCIは酸素および水の存在下で分解するが、密封処理を行わないと、大気に接している端面から、酸素および水が侵入し、色素の分解が起こることが判る。なお、実施形態1で製造した薄膜（薄膜の片面は完全に大気に接している）は、室温下、暗所に放置すると、数ヶ月で色素の脱色が始まり、2年後には、色素の残存はわずかとなってしまった。

【0147】〔比較例4〕実施形態2と同様にして、基板30と50に挟まれた形態の薄膜を製造し、実施形態2の場合とは異なり、エポキシ樹脂による端面の密閉処理を行わないで大気中に取り出した。ここまでは比較例

3と同じであるが、この後、大気下でエポキシ樹脂による端面の密閉処理を行った。このようにして製造した比較例4の薄膜を、室温下、暗所に2年間放置したところ、1年半経過した時点で、短時間ではあるが大気に接触した端面部分から、わずかではあるが色素の脱色が始まったことが目視で認められた。密封処理の効果を高めるためには、実施形態2に記載したように、不活性ガスの存在下で実施する必要があることが判る。

【0148】【実施形態4】常法に従い、テトラエトキシシラン、エタノール、水、および、酸触媒として酸性イオン交換樹脂顆粒を少量加えて、ソル溶液を調整し、室温で24時間攪拌して、加水分解および縮重合反応を進行させ、最後にイオン交換樹脂顆粒を除去して、更にスチリル系蛍光増白剤を溶かし込んで真空噴霧液を作成した。この液を通常の方法で基板に塗工した場合は、100℃に加熱することで、ソルゲル法による透明な薄膜を得ることができる。そこで、真空噴霧工程および加熱工程の基板温度を100℃に制御して、真空噴霧法による成膜を行った。真空噴霧後の加熱処理は基板からの揮発成分が観察されなくなるまで行った。基板については実施形態1の場合と同様に、30mm×30mm×厚さ150μmのガラス板を基板保持板にグリスを用いて密着させて取扱い、また、基板表面の浄化処理を、実施形態1の場合と同様に、オゾン処理法にて行った。実施形態1の場合と同様にして、真空噴霧工程および加熱処理工程における基板の加熱は、基板保持板への赤外線照射によって行った。薄膜の膜厚は0.2μmになるよう、噴霧速度および噴霧時間を調節した。このようにして実施形態4の薄膜を10枚製造し、実施形態1の場合と同様にして剥離試験を実施した。その結果、細片の剥離は全く認められなかった。なお、細片の剥離の有無は、添加した蛍光増白剤が発光するよう紫外線を照射しながら、暗所で観察して確認した。

【0149】【比較例5】オゾン処理による基板表面の浄化処理を行わなかった点を除いては実施形態4と全く同様にして、比較例5の薄膜を10枚製造した。剥離試験を実施したところ、剥離した細片の数は基板1枚当たり平均27個に達した。

【0150】【実施形態5】特開平8-95101号公報に開示されているメロシアニン型色素構造を高分子鎖中に含んだポリアミック酸のN、N-ジメチルホルムアミド溶液を真空噴霧法で成膜した。このポリアミック酸は、通常の塗工方法の場合、100℃で1時間、次いで250℃で1時間、加熱処理することで、ポリイミド膜を形成することができる。また、300℃まで加熱しても分解は認められない。そこで、真空成膜工程の基板温度を150℃から180℃の温度範囲、次いで、加熱処理工程の基板温度を250℃から260℃の温度範囲に制御して真空噴霧法による成膜を行い、実施形態5の薄膜を製造した。真空噴霧後の加熱処理は基板からの揮発

成分が観察されなくなるまで行った。基板については実施形態1の場合と同様に、30mm×30mm×厚さ150μmのガラス板を基板保持板にグリスを用いて密着させて取扱い、また、基板表面の浄化処理を、実施形態1の場合と同様に、オゾン処理法にて行った。実施形態1の場合と同様にして、真空噴霧工程および加熱処理工程における基板の加熱は、基板保持板への赤外線照射によって行った。薄膜の膜厚は1.5μmになるよう、噴霧速度および噴霧時間を調節した。このようにして実施形態4の薄膜を10枚製造し、実施形態1の場合と同様にして剥離試験を実施した。その結果、細片の剥離は全く認められなかった。

【0151】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の薄膜製造方法および薄膜製造装置によれば、薄膜への汚染物質の影響をなくすることができ、基板への密着力が高く、かつ、耐久性の高い高機能性薄膜を、効率良く製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の薄膜製造装置の概略構成を例示した構成図である。

【図2】 本発明の薄膜製造装置の概略構成を例示した構成図である。

【図3】 本発明の薄膜製造装置の概略構成を例示した構成図である。

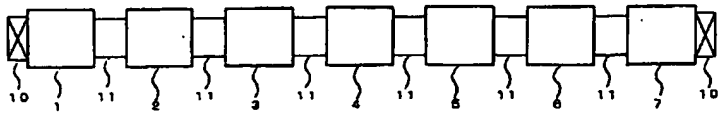
【図4】 本発明の薄膜製造装置の概略構成を例示した構成図である。

【図5】 本発明で用いられる噴霧ノズルおよびノズル開閉機構を例示した構成断面図である。

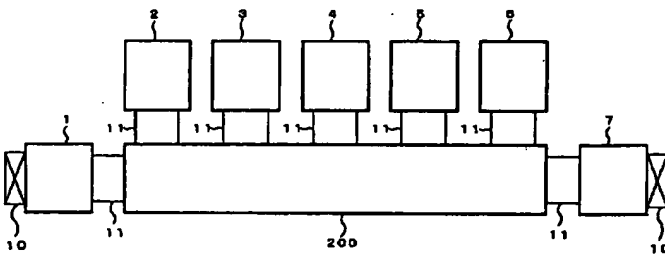
【符号の説明】

1 基板搬入のための入口ロードロック室として用いられる真空容器、2 基板浄化処理工程を行うための真空容器、3 真空噴霧工程を行うための真空容器、4 加熱処理工程を行うための真空容器、5 加圧成形工程を行うための真空容器、6 薄膜の密封処理工程を行うための真空容器、7 薄膜搬出のための出口ロードロック室として用いられる真空容器、8 汎用真空容器、9 加熱処理工程および加圧成形工程のための真空容器、10 基板導入・搬出口、11 気密扉、12 気密扉、13 基板搬送機構、21 基板浄化機構、22 密封処理機構、30 基板、31 基板加熱機構、32 基板回転・平行移動機構、33 噴霧装置、34 送液ポンプ、35 噴霧液貯槽、36 基板保持板、50 第2の基板、51 通電発熱体内蔵アンビル、52 通電発熱体内蔵アンビル、53 加圧機構、54 加圧機構、101 真空排気系、102 真空排気系、103 真空排気系、104 コールドトラップ、200 搬送室、300 噴霧ノズル、301 ノズル開閉機構部、302 噴霧液流路、303 ニードルバルブ。

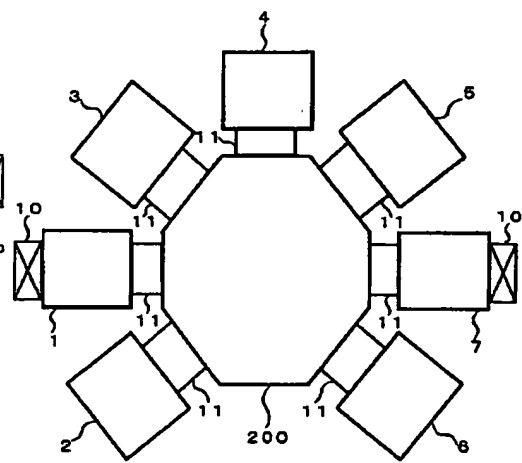
【図 1】



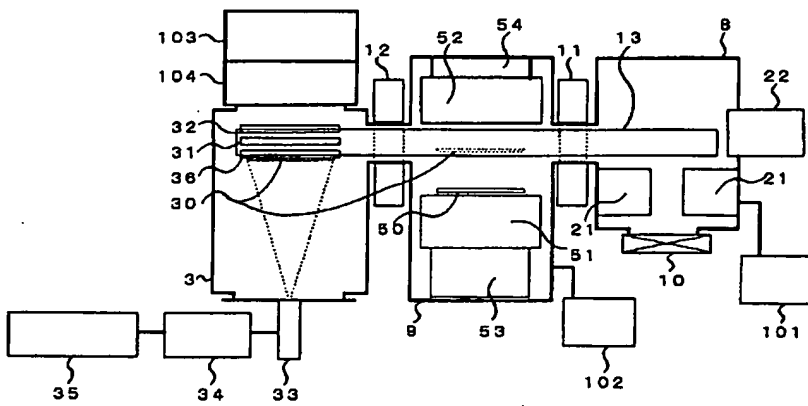
【図 2】



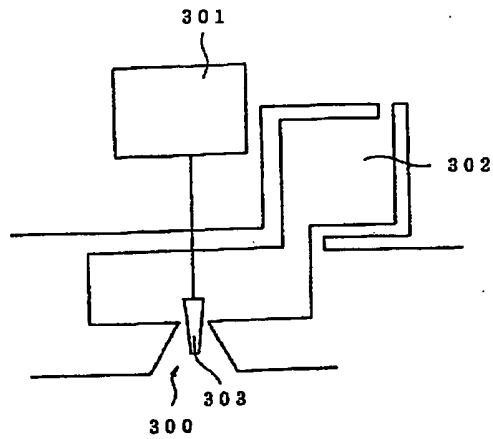
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(71)出願人 597007743

守谷 哲郎

茨城県つくば市東 2 丁目 23 番地 8 号

(74)上記 3 名の代理人 弁理士 吉田 研二 (外 2 名)

(72)発明者 平賀 隆

茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技
術院 電子技術総合研究所内

(72)発明者 守谷 哲郎

茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技
術院 電子技術総合研究所内

(72)発明者 田中 教雄

東京都足立区堀之内 1 丁目 9 番 4 号 大日
精化工業株式会社東京製造事業所内

(72)発明者 柳本 宏光

東京都足立区堀之内 1 丁目 9 番 4 号 大日
精化工業株式会社東京製造事業所内